

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A01N 37/44, 37/46, C02F 1/50		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/07090 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1991 (30.05.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01869 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1990 (08.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 38 130.7 16. November 1989 (16.11.89) DE P 40 07 227.4 7. März 1990 (07.03.90) DE P 40 28 245.7 6. September 1990 (06.09.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GREBE, Hans-Joachim [DE/DE]; Moltkestraße 61, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). LEHMANN, Rudolf [DE/DE]; Schnugsheide 2, D-5653 Leichlingen (DE). BANSEMIER, Klaus-Peter [DE/DE]; Ursulaweg 51, D-4018 Langenfeld (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: COMBATTING SLIME-FORMING MICROORGANISMS (54) Bezeichnung: BEKÄMPFUNG VON SCHLEIMBILDENDEN MIKROORGANISMEN (57) Abstract Cystein and/or cystein derivatives are used to combat bioslimes in liquid-conveying systems of technical installations. These substances are advantageously used in the process of the invention, which consists essentially in adding cystein and/or a cystein derivative and a microbicidal active substance, chosen from the group of aldehydic active substances, quaternary ammonium compounds, phenolic active substances, isothiazolinones and mixtures thereof, to the liquid medium of the liquid-conveying system so that effective concentrations of the active substances are present in the anti-fouling liquid. This is achieved by adding the individual components in metcand quantities or advantageously by adding the agent of the invention, which contains a combination of cystein and/or cystein derivatives with a suitable microbicidal active substance. (57) Zusammenfassung Zur Bekämpfung von Bioschleimen in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen wird die Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten vorgeschlagen. Vorteilhaft werden diese Substanzen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt, das im wesentlichen darin besteht, Cystein und/oder ein Cysteinderivat und einen mikrobiziden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend aldehydische Wirkstoffe, quartäre Ammoniumverbindungen, phenolische Wirkstoffe, Isothiazolinone und deren Gemische, zum flüssigen Medium des flüssigkeitsführenden Systems so zuzugeben, daß in der Flüssigkeit zur Schleimbekämpfung wirksame Konzentrationen der Wirkstoffe vorhanden sind. Dies geschieht durch Zudosierung der Einzelkomponenten oder vorteilhaft durch Zugabe des erfindungsgemäßen Mittels, das eine Kombination aus Cystein und/oder Cysteinderivaten mit einem entsprechenden mikrobiziden Wirkstoff enthält.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Bekämpfung von schleimbildenden Mikroorganismen"

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten zur Bekämpfung von schleimbildenden Mikroorganismen, ein Verfahren zur Bekämpfung von schleimbildenden Mikroorganismen und ein schleimbekämpfendes antimikrobielles Mittel, das Cystein und/oder ein Cysteinderivat enthält, allein oder in Kombination mit Mikrobiziden, zur Verwendung in einem derartigen Verfahren.

Unter Bioschleimen sollen im Rahmen dieser Anmeldung die klebrigen Absonderungen von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien, und die diese Absonderungen erzeugenden Mikroorganismen selbst, soweit sie Teil der klebrigen Masse sind, verstanden werden.

Die Adhäsion von Mikroorganismen an feste Oberflächen und die Entwicklung von Bioschleimen ist ein Prozeß, der sowohl in der Natur als auch in vom Menschen geschaffenen Anlagen, zum Beispiel in Pipelines, Wasserbehandlungsanlagen und Rohrleitungen für Kühlflüssigkeiten, eine beträchtliche Rolle spielt. Zu den Mikroorganismen, die in Abhängigkeit von ihren Umweltbedingungen die Zellen umhüllende Schleimschichten produzieren, die für ihre Haftung an Oberflächen der verschiedensten Art verantwortlich sind, gehören sowohl pathogene als auch apathogene Arten. Bei derartigen Mikroorganismen kommt es zur Bildung von Mikrokolonien und zur Ausbildung von Biofilmen, die sich oft als festhaftende Strukturen erweisen. Ein wesentlicher Faktor für die relativ günstigen Wachstumsbedingungen von Mikroorganismen im industriellen Bereich ist der hohe Anteil von wiederverwendeter oder in einem geschlossenen System zirkulierender Flüssigkeit.

Da sowohl aerobe als auch anaerobe Mikroorganismen zur Schleimbildung befähigt sind, kann das Problem der Bioschleime auch an Stellen auftreten,

- 2 -

die nicht ständig unterhalb des Flüssigkeitsspiegels liegen. Neben der Veränderung der Fließeigenschaften des Systems durch Viskositätsänderungen des fließenden Mediums durch gelöste oder suspendierte Schleime und der Verringerung der Rohrdurchmesser oder dem Verstopfen von Membranen durch festsitzende Schleime kann es durch die Wirkung extrazellulärer Enzyme oder aggressiver Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen auch zu Schädigungen der besiedelten Oberflächen selbst kommen. Man sucht deshalb schon lange nach Mitteln, die schleimbildende Mikroorganismen wirksam bekämpfen.

Stoffe, die antimikrobielle Wirkung gegen frei bewegliche Bakterien aufweisen und die Fließeigenschaften des fließenden Mediums in flüssigkeitsführenden Systemen nicht beeinflussen, sind prinzipiell auch zur Bekämpfung von schleimbildenden Bakterien einsetzbar. So ist die Zugabe von Chlor, Quartären Ammoniumverbindungen, Zinnverbindungen, Sulfonen, Thio-carbamaten, Guanidinderivaten und Thiocyanaten zu den Flüssigkeiten in industriellen Kühlsystemen vorgeschlagen worden (L.E. Palmer, Chem.-Anl. Verf. 1980, 78). In Biofilmen, das heißt in von Schleim überzogenen, mehr oder weniger fest an Oberflächen haftenden Kulturen, wachsende Bakterien sind allerdings wegen der umhüllenden Schleim-Schutzschicht in der Regel weitaus resistenter gegenüber Bioziden als sich frei bewegende Bakterien, so daß zur Bekämpfung schleimbildender Bakterien relativ hohe Desinfektionsmittelkonzentrationen eingesetzt werden müssen, die unter Umständen unerwünschte Nebenwirkungen, zum Beispiel Schädigung des Materials, das die Mikroorganismen besiedeln, haben können. Die vollständige Abtötung von Mikroorganismen in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen ist meist überhaupt nicht erforderlich, da einzelne frei bewegliche Bakterien, die keine Schleime bilden, normalerweise keinen wesentlichen negativen Einfluß auf die Fließeigenschaften haben.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Bakterien in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen, insbesondere in wasserführenden Rohrleitungen und Kreislaufsystemen oder auch in zentralen Desinfektionsmittel-Dosieranlagen in zum Beispiel Krankenhäusern, an der Bildung von Bioschleimen und der Besiedelung von Oberflächen zu hindern und möglichst auch an Oberflächen haftende Bioschleime zu entfernen.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Cystein, insbesondere von L-Cystein, und/oder Cysteinderivaten als Zusatz zum flüssigen, insbesondere im wesentlichen wäßrigen Medium des flüssigkeitsführenden Systems gelöst. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Cysteinderivaten handelt es sich insbesondere um N- und/oder S-Acylderivate, unter denen N-Acetyl-L-Cystein, S-Acetyl-L-Cystein und N,S-Diacetyl-L-Cystein sowie deren Gemische besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten schränkt das Schleimbildevermögen von in der Praxis üblicherweise vorkommenden Bakterienpopulationen derart ein, daß die Schleimbildung in der Regel schon bei Konzentrationen von 500 ppm an derartigen Verbindungen merklich reduziert wird, allerdings ohne die Wachstumsfähigkeit der ohne ihre Schleimproduktion oft tolerierbaren Bakterien in gleichem Ausmaß zu behindern.

Vorzugsweise wird daher in den Fällen, in denen nicht nur die Ausbildung der Bioschleime, sondern auch das Wachstum der Mikroorganismen sehr stark vermindert werden soll, zusätzlich zu Cystein und/oder dem Cysteinderivat, insbesondere L-Cystein, N-Acetyl-L-Cystein, S-Acetyl-L-Cystein und N,S-Diacetyl-L-Cystein sowie deren Gemischen, wobei N-Acetyl-L-Cystein besonders bevorzugt ist, ein mikrobizider Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend aldehydische Wirkstoffe, quartäre Ammoniumverbindungen, phenolische Wirkstoffe, Isothiazolinone und deren Gemische, zu der Flüssigkeit zugegeben. Dabei beobachtet man, daß derartige mikrobizide Wirkstoffe in deutlich geringeren Konzentrationen wirksam sind, als das in Abwesenheit des Cysteinderivates der Fall ist. Ebenso wird die schleimbekämpfende Eigenschaft des Cysteinderivats durch den Zusatz derartiger Mikrobizide in unerwarteter Weise verstärkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht demgemäß im wesentlichen darin, Cystein und/oder ein Cysteinderivat in Kombination mit einem oder mehreren der genannten mikrobiziden Wirkstoffe in zur Schleimbekämpfung wirksamen Mengen zur Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems zuzugeben. Vorzugsweise wird es derart ausgeführt, daß in der Flüssigkeit Konzentrationen an Cystein und/oder Cysteinderivat von 50 ppm bis 5000 ppm und an

mikrobizidem Wirkstoff von 5 ppm bis 5000 ppm vorhanden sind. Bei Einsatz aldehydischer Wirkstoffe liegen die Konzentrationen vorzugsweise bei 50 ppm bis 3000 ppm, insbesondere 300 ppm bis 1000 ppm, an aldehydischem Wirkstoff und 50 ppm bis 2000 ppm, insbesondere 200 ppm bis 1000 ppm, an Cystein und/oder Cysteinderivat. Bei Einsatz von quartären Ammoniumverbindungen liegen die Konzentrationen vorzugsweise bei 10 ppm bis 500 ppm, insbesondere von 50 ppm bis 250 ppm, an quartärer Ammoniumverbindung und 50 ppm bis 1000 ppm, insbesondere 100 ppm bis 500 ppm, an Cystein und/oder Cysteinderivat. Bei Einsatz phenolischer Wirkstoffe liegen die Konzentrationen vorzugsweise bei 5 ppm bis 3000 ppm, insbesondere von 10 ppm bis 2000 ppm, an phenolischem Wirkstoff und 50 ppm bis 1000 ppm, insbesondere 100 ppm bis 500 ppm, an Cystein und/oder Cysteinderivat. Bei Einsatz von Isothiazolinonen liegen die Konzentrationen vorzugsweise bei 5 ppm bis 500 ppm, insbesondere von 10 ppm bis 100 ppm, an Isothiazolinon und 25 ppm bis 1000 ppm, insbesondere 50 ppm bis 250 ppm, an Cystein und/oder Cysteinderivat.

Diese Konzentrationen können durch Zugabe der Einzelkomponenten, sowohl in Substanz wie auch in insbesondere wäßriger Lösung, vorteilhaft jedoch durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels, das eine Kombination aus Cystein oder Cysteinderivaten, insbesondere L-Cystein, N-Acetyl-L-cystein, S-Acetyl-L-cystein, N,S-Diacetyl-L-cystein und deren Gemischen, mit einem mikrobiziden Wirkstoff enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend aldehydische Wirkstoffe, quartäre Ammoniumverbindungen, phenolische Wirkstoffe und Isothiazolinone sowie deren Gemische, erreicht werden.

L-Cystein ist eine natürlich vorkommende Aminosäure und wird in der Regel aus Proteinhydrolysaten gewonnen. N-Acetyl-L-cystein kann nach dem in der Patentschrift US 3 091 569 angegebenen Verfahren aus L-Cystein oder seinen Salzen hergestellt werden. S-Acetyl-L-cystein kann beispielsweise nach dem Verfahren, das von Y. Trudelle und A. Caille in Int. J. Peptide Prot. Res. 10 (1977), 291 beschrieben wurde, hergestellt werden. Die Herstellung von N,S-Diacetyl-cystein ist beispielsweise von H.A. Smith und G. Gorin in J. Org. Chem. 26 (1961), 828 beschrieben.

Cystein und die Cysteinderivate können als solche oder in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Alkalisalze, eingesetzt werden. Auch die Verwendung ihrer Säureaddukte, beispielsweise ihrer Hydrochloride, ist möglich. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Mengen an Cystein oder Cysteinderivaten beziehen sich jeweils auf die freien derartigen Verbindungen.

Bei dem in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren aldehydischen Wirkstoff handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung aus der Gruppe umfassend die gesättigten aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 6 C-Atomen, die gesättigten aliphatischen Dialdehyde mit 2 bis 6 C-Atomen, die aromatischen Dialdehyde und deren Gemische. Geeignet sind insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd und Phthaldialdehyd, allein oder in Gemischen. Dabei kann der aldehydische Wirkstoff als solcher oder in Form eines diesen unter den Anwendungsbedingungen abspaltenden Addukts, zum Beispiel mit Aminen oder Amiden, vorliegen. Derartige aldehydische Wirkstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten.

Bei den für das erfindungsgemäße Mittel geeigneten quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich vorzugsweise um mit C₁₀- bis C₂₂-Alkylgruppen N-alkylierte, gegebenenfalls halogen- und/oder mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituierte Pyridine, um mit C₁- bis C₁₈-Alkyl- oder Benzylgruppen N,N'-dialkylierte, gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₈-Alkylgruppen substituierte Imidazoline und um Verbindungen der Formel I,



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Alkylreste mit jeweils 1 bis 3 C-Atomen oder Benzyl-, halogenierte oder alkylierte Benzylreste, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl-, Benzyl- oder halogenierte oder alkylierte Benzylreste mit jeweils 7 bis 22 C-Atomen und X⁻ ein Anion aus der Gruppe umfassend Sulfat, Hydrogensulfat, die Halogenide und Carboxylate, sowie

deren Gemische. Derartige quartäre Ammoniumverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das vollständige Mittel, enthalten.

Zu den besonders geeigneten quartären Ammoniumsalzen gehören mit C₁₀- bis C₁₈-Alkylgruppen N-alkylierte Pyridiniumverbindungen, N,N'-dialkylierte, in 2-Position C₁- bis C₁₈-Alkyl-substituierte 2-Imidazoliniumverbindungen und/oder Verbindungen gemäß Formel I, in denen R¹ und R² Methylreste, R³ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen Benzyl- oder chlorierten Benzylrest, und R⁴ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele hierfür sind N-Decylpyridiniumchlorid, N-Dodecylpyridiniumchlorid, N-Tetradecylpyridiniumchlorid, N-Hexadecylpyridiniumchlorid, 1,3-Dimethyl-2-heptyl-imidazoliniumchlorid, 1,3-Dimethyl-2-nonyl-imidazoliniumchlorid, 1-Methyl-2-heptadecyl-3-benzyl-imidazoliniumchlorid, 1-Decyl-2,3-dimethyl-imidazoliniumchlorid, 1-Dodecyl-2-methyl-3-benzyl-imidazoliniumchlorid, 1-Benzyl-2-methyl-3-octadecyl-imidazoliniumchlorid, 1-Benzyl-2-methyl-3-dodecyl-imidazoliniumchlorid, Dimethyl-dioctyl-ammoniumchlorid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Didodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-di-tetradecyl-ammoniumchlorid, Dihexadecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-di-octadecyl-ammoniumchlorid, Decyl-dimethyl-octyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-dodecyl-octyl-ammoniumchlorid, Benzyl-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid, Chlorbenzyl-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Decyl-(dichlorbenzyl)-dimethyl-ammoniumchlorid und die entsprechenden Verbindungen, die als Anionen statt Chlorid Bromid, Jodid, Sulfat, Acetat oder Propionat enthalten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete phenolische Wirkstoffe sind insbesondere die Verbindungen der Gruppe umfassend Phenol, o-Phenylphenol, Kresol, Thymol und deren ein- oder mehrfach halogenierte Derivate, zu denen beispielsweise p-Chlor-m-Kresol, 4-Chlorthymol, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol und 2,2'-Thio-bis-(4-chlorphenol) gehören, sowie deren Gemische. Derartige phenolische Wirkstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, ins-

besondere von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das vollständige Mittel, enthalten.

Zu den für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln geeigneten Isothiazolinonen gehören insbesondere 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on. Derartige Isothiazolinone sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das vollständige Mittel, enthalten.

Das erfindungsgemäße Schleimbekämpfungsmittel enthält vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Cystein und/oder Cysteinderivat. Diese Menge kann in Abhängigkeit von den gleichzeitig anwesenden mikrobiziden Wirkstoffen schwanken und beträgt bei Anwesenheit von aldehydischen Wirkstoffen vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bei Anwesenheit von Isothiazolinonen vorzugsweise 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% und bei Anwesenheit von phenolischen Wirkstoffen vorzugsweise 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Gegebenenfalls kann der pH-Wert der erfindungsgemäßen Schleimbekämpfungsmittel durch die Zugabe geringer Mengen, insbesondere nicht über 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, bekannter Säuren oder Laugen auf einen für den jeweils gewünschten Anwendungszweck benötigten Wert eingestellt werden. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von Säuren- oder Laugenzusätzen.

Das erfindungsgemäße schleimbekämpfende Mittel kann darüberhinaus in mikrobiziden Mitteln übliche Bestandteile, wie Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Tenside und/oder Komplexbildner, sowie gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen enthalten. Diese Bestandteile sind vorzugsweise in Mengen nicht über 15 Gew.-%, insbesondere nicht über 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, vorhanden.

- 8 -

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel weist keine Besonderheiten auf. Sie erfolgt vorteilhaft durch einfaches Vermischen der Bestandteile, wobei die Einzelkomponenten in Substanz oder, vorzugsweise bei der Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, wie sie teilweise handelsüblich sind, eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als konzentrierte wäßrige Lösungen, die durch Zugabe von Wasser oder der das flüssigkeitsführende System durchströmenden Flüssigkeit auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt werden, vorliegen. Bei Einarbeitung fester mikrobizider Wirkstoffe liegen die erfindungsgemäßen Mittel jedoch vorzugsweise in fester Form, beispielsweise als Pulver, vor.

Die unerwartet vorteilhafte antimikrobielle Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens drückt sich dadurch aus, daß durch die Verwendung von Cystein und/oder eines Cysteinderivats in Kombination mit einem mikrobiziden Wirkstoff die Ausbildung von Bioschleimen wesentlich effektiver, das heißt bei geringeren Wirkstoffkonzentrationen, gehindert wird, als dies bei Kenntnis der Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten gewesen wäre. Darüberhinaus erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, auch schon bestehende, schleimumhüllte, festanhaftende Bakterienkolonien und -filme von den besiedelten Oberflächen effektiv zu entfernen.

Beispiele

Beispiel 1

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen L-Cystein (E1), N-Acetyl-L-Cystein (E2), S-Acetyl-L-Cystein (E3) und N,S-Diacetyl-L-Cystein (E4) sowie die Aminosäuren beziehungsweise Aminosäurederivate L-Methionin (V1), N-Acetyl-L-Methionin (V2) und L-Serin (V3) wurden gegen repräsentative schleimbildende Praxisisolate aus (A) einem Toilettenspülkasten, (B) einem Lackkoagulationsbad einer Automobilfirma und (C) einem Polyurethanblock eines mit Leitungswasser durchströmten Leitungssystems getestet. In Erlenmeyerkolben wurden jeweils 40 ml eines zuvor sterilisierten Nährmedi-

Tabelle 1:

Verbindung	Konzentration [ppm]	A		B		C	
		W [%]	W + S [%]	W [%]	W + S [%]	W [%]	W + S [%]
-	-	100	100	100	100	100	100
E1	250	100	100	100	100	100	100
E1	500	100	0	100	90	100	100
E1	750	0	0	100	80	100	100
E1	1000	0	0	0	0	0	0
E2	250	100	100	100	50	100	100
E2	500	100	0	100	50	100	80
E2	750	0	0	100	30	100	50
E2	1000	0	0	0	0	0	0
E3	250	100	100	100	70	100	100
E3	500	100	0	100	50	100	100
E3	750	0	0	100	20	100	100
E3	1000	0	0	100	0	100	20
E4	250	10	nb	10	nb	nb	nb
E4	500	5	nb	5	nb	nb	nb
E4	750	0	nb	0	nb	nb	nb
E4	1000	0	nb	0	nb	nb	nb
V1	250	100	100	100	100	100	100
V1	500	100	100	100	100	100	100
V1	750	100	100	100	100	100	100
V1	1000	100	100	100	100	100	100
V2	250	100	100	100	100	100	100
V2	500	100	100	100	100	100	100
V2	750	100	100	100	100	100	100
V2	1000	100	100	100	100	100	100
V3	250	100	100	100	100	100	100
V3	500	100	100	100	100	100	100
V3	750	100	100	100	100	100	100
V3	1000	100	100	100	100	100	100

nb: nicht bestimmt

ums, bestehend aus 10 g Malzextrakt, 4 g Hefeextrakt, 4 g Glukose, 0,1 g CaCO₃, 15 g Agar und 750 ml destilliertem Wasser, mit einem der Isolate beimpft. Jeweils ein Mittel wurde in definierter Konzentration zugegeben.

- 10 -

Nach guter Vermischung wurden pro Kolben 3 mal 10 ml entnommen und ausplattiert. Die Proben wurden 24 Stunden bei 30 °C und weitere 6 Tage bei Raumtemperatur bebrütet. Danach erfolgte die visuelle Auswertung nach prozentualem Bewuchs der Agar - Platten. Die in Tabelle 1 angegebenen Wachstumswerte sind Mittelwerte aus jeweils drei Tests; die Auswertung wurde nach Wachstum (W) und der Kombination von Wachstum und Schleimbildung (W + S) differenziert.

Beispiel 2

Durch einfaches Vermischen von N-Acetyl-L-Cystein (E2) mit wäßrigen Lösungen der mikrobiziden Verbindungen wurden die in Tabelle 2 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Mittel M1 bis M12 hergestellt (Mengenanteile in Gew.-%).

Tabelle 2: Zusammensetzung [Gew.-%]

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
E2	10	10	10	10	50	50	50	25	20	5	50	50
Formaldehyd	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glyoxal	-	14	-	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Glutardialdehyd	-	-	6	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodigen(R) 1611a)	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
Bardac(R) 22b)	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
Kathon(R) CGC)	-	-	-	-	-	-	1,5	5	-	-	-	-
Phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	20	40	-	-
o-Phenylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5
Wasserad 100.....											

- a): Gemisch aus Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid und Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Lieferant: Hoechst
 b): Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Lieferant: Lonza
 c): Gemisch aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, Lieferant: Rohm & Haas

Beispiel 3: Tests zur Beurteilung der mikrobiziden Wirkung

Durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser wurden aus den Mitteln **M1** bis **M4** Lösungen erzeugt, die die in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen an den jeweiligen Wirkstoffen enthielten. Deren antimikrobielle Wirksamkeit wurde in einem quantitativen Suspensionsversuch in Anlehnung an die Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM), Stand 1981, gegen die schleimbildende Bakterienart *Enterobacter cloacae* geprüft. Dazu wurden jeweils 10 ml der zu prüfenden Schleimbekämpfungsmittel-Verdünnung mit 0,1 ml einer Keimsuspension (ca. 10^9 Keime pro ml) bei 20 °C vermischt. Nach einer Einwirkungszeit von 6 Stunden wurden jeweils 1 ml dieser Mischungen in jeweils 10 ml einer wäßrigen Enthemmungslösung, enthaltend 3,0 Gew.-% Tween(R) 80, 0,3 Gew.-% Lecithin und 0,1 Gew.-% Histidin, gegeben. Von diesen Proben und weiteren 1:10 Verdünnungsstufen wurden jeweils 0,1 ml auf Casein-Soja-Agarplatten aufgebracht. Nach Bebrüten dieser Subkulturen (24 Stunden bei 30 °C) wurde die Anzahl der vermehrungsfähigen Keime ermittelt. Zum Vergleich wurden wäßrige Lösungen der Einzelkomponenten und wirkstofffreies Wasser unter den gleichen Bedingungen getestet.

Tabelle 3 : Keimzahlen pro ml

Wirkstoff	Konzentration [ppm]	Keimzahl nach 6 h
Formaldehyd	700	$8,8 \times 10^6$
Formaldehyd + E2	700 + 500	unter 10^2
Glyoxal	700	$3,1 \times 10^7$
Glyoxal + E2	700 + 500	unter 10^2
Glutardialdehyd	300	$1,8 \times 10^5$
Glutardialdehyd + E2	300 + 500	unter 10^2
Glyoxal + Glutardialdehyd	440 + 225	$1,1 \times 10^4$
Glyoxal + Glutardialdehyd + E2	440 + 225 + 500	unter 10^2
Wasser		$3,3 \times 10^7$

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wurden aus den Mitteln M5 und M6 wäßrige Lösungen mit den in Tabelle 4 angegebenen Konzentrationen hergestellt und gegen schleimbildende Mikroorganismen (*Enterobacter cloacae*) eingesetzt (Einwirkungszeit 6 Stunden beziehungsweise 24 Stunden).

Tabelle 4 : Keimzahlen pro ml

Wirkstoff	Konzentration [ppm]	Keimzahl nach	
		6 h	24 h
Dodigen(R)1611a)	50	$1,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^6$
Dodigen(R)1611a) + E2	50 + 500	$7,0 \times 10^2$	unter 10^2
Bardac(R)22b)	50	$8,0 \times 10^4$	unter 10^2
Bardac(R)22b) + E2	50 + 500	unter 10^2	unter 10^2
E2	500	$3,5 \times 10^7$	$4,2 \times 10^7$
Wasser		$3,8 \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$

a): Gemisch aus Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid und Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Lieferant: Hoechst

b): Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Lieferant: Lonza

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 wurden aus den Mitteln M7 bis M12 wäßrige Lösungen mit den in Tabelle 5 angegebenen Konzentrationen hergestellt und gegen schleimbildende Mikroorganismen (Keim 1 = *Agrobacterium radiobacter*; Keim 2 = *Enterobacter cloacae*) eingesetzt (Einwirkungszeit 6 Stunden beziehungsweise 24 Stunden).

Tabelle 5 : Keimzahlen pro ml

Wirkstoff	Konzentration [ppm]	Keimzahl nach 6 h		Keimzahl nach 24 h	
		Keim 1	Keim 2	Keim 1	Keim 2
Kathon(R)CGa)	50	$1,0 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$	unter 10^2	unter 10^2
Kathon(R)CGa)	15	$1,9 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$2,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^6$
Kathon(R)CGa) E2	50 250	unter 10^2	unter 10^2	unter 10	unter 10
Kathon(R)CGa) E2	15 500	unter 10^2	unter 10^2	unter 10	unter 10
Phenol	500	$6,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^6$	$3,8 \times 10^6$	$4,7 \times 10^6$
Phenol	2000	$1,9 \times 10^6$	$4,3 \times 10^6$	$9,6 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$
Phenol E2	500 500	$1,4 \times 10^5$	$2,3 \times 10^4$	unter 10^2	unter 10^2
Phenol E2	2000 250	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2
o-Phenylphenol	250	größer 10^6	größer 10^6	4×10^4	1×10^5
o-Phenylphenol	500	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2
o-Phenylphenol E2	10 500	3×10^4	1×10^5	unter 10^2	unter 10^2
o-Phenylphenol E2	50 500	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2	unter 10^2

Die Tabellen 2, 3, 4 und 5 zeigen deutlich, daß die die erfindungsgemäße Kombination aus Cysteinderivat und mikrobizidem Wirkstoff enthaltenden Mittel eine bedeutend stärkere antimikrobielle Wirksamkeit aufweisen als die nur den mikrobiziden Wirkstoff enthaltenden Mittel. Dies erlaubt die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Schleimbekämpfung in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen in deutlich geringeren Konzentrationen, als sie bei alleinigem Einsatz der Mikrobizide notwendig wären.

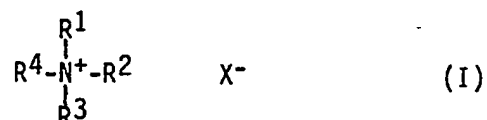
Beispiel 6 : Detachment-Test

In ein ringförmiges, mit einer Pumpe versehenes Schlauchsystem wurde ein Rohrstück ("Robbins device"), wie es von W.F. McCoy, J.D. Bryers, J. Robbins und J.W. Costerton in Can. J. Microbiol. 27 (1981), 910 beschrieben worden ist und in das Kunststoffstöpsel aus Polyethylen eingesetzt worden waren, integriert. Nach der Sterilisation dieser Anordnung im Autoklaven wurde das Schlauchsystem mit einem Nährmedium, bestehend aus 5,3 g Glukose, 5,3 g Hefeextrakt, 13,3 g Malzextrakt und 0,13 g Calciumcarbonat pro Liter wäßrige Lösung, gefüllt und mit einem schleimbildenden Bakterienstamm, der aus der zentralen Desinfektionsmittel-Versorgungsleitung eines Krankenhauses isoliert worden war, beimpft. Nachdem die Nährlösung 72 Stunden im Umwälzverfahren durch das Rohrstück gepumpt worden war, war die Oberfläche der Polyethylenteile in dem Rohr zu 60 bis 70 % mit einer Schleimschicht bedeckt. Die Nährlösung wurde entfernt und eine wäßrige Lösung, die durch Verdünnen des Mittels **M4** erhalten worden war und 440 ppm Glyoxal, 225 ppm Glutaraldehyd und 500 ppm N-Acetyl-L-cystein enthielt, in das Schlauchsystem eingefüllt. Nach 24 Stunden Zirkulation war die Oberfläche der Kunststoffteile in dem Rohr nur noch zu etwa 10 % von Bioschleim bedeckt. In einem Kontrollexperiment, in dem statt einer Lösung des erfindungsgemäßen Mittels schleimbekämpfungsmittelfreies Wasser eingesetzt wurde, war die Oberfläche der Kunststoffteile noch zu etwa 50 % von Bioschleim bedeckt. Bei Ausführung des gleichen Testverfahrens unter Verwendung von Kunststoffteilen aus Polyvinylchlorid war die Oberfläche der Kunststoffteile zu 50 %, nach Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Mittel **M4** zu 5 - 10 % und in dem Kontrollexperiment mit Wasser zu 40 % mit Bioschleim bedeckt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten zur Bekämpfung von Bioschleim in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Cystein und/oder das Cysteinderivat aus der Gruppe L-Cystein, N-Acetyl-L-cystein, S-Acetyl-L-cystein, N,S-Diacetyl-L-cystein und deren Gemische ausgewählt werden.
3. Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit in dem flüssigkeitsführenden System im wesentlichen aus Wasser besteht.
4. Verwendung von Cystein und/oder Cysteinderivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Konzentrationen von 50 ppm bis 5000 ppm, insbesondere von 750 ppm bis 1000 ppm, in der Flüssigkeit vorhanden sind.
5. Verfahren zur Bekämpfung schleimbildender Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen, dadurch gekennzeichnet, daß man Cystein und/oder ein Cysteinderivat und einen mikrobiziden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend aldehydische Wirkstoffe, quartäre Ammoniumverbindungen, phenolische Wirkstoffe, Isothiazolinone und deren Gemische, derart zu dem flüssigen Medium zudosiert, daß die Komponenten in zur Schleimbekämpfung wirksamen Konzentrationen in der Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems vorhanden sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Cysteinderivat aus der Gruppe umfassend L-Cystein, N-Acetyl-L-cystein, S-Acetyl-L-cystein, N,S-Diacetyl-L-cystein und deren Gemische ausgewählt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Cystein und/oder ein Cysteinderivat und eine mikrobizid wirksame

quartäre Ammoniumverbindung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend die mit C₁₀- bis C₂₂-Alkylgruppen N-alkylierten, gegebenenfalls halogen- und/oder mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituierten Pyridine, die mit C₁- bis C₁₈-Alkyl- oder Benzylgruppen N,N'-dialkylierten, gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₈-Alkylgruppen substituierten Imidazoline und die Verbindungen der Formel I,



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Alkylreste mit jeweils 1 bis 3 C-Atomen oder Benzyl-, halogenierte oder alkylierte Benzylreste, R³ und R⁴ unabhängig voneinander Alkyl-, Benzyl- oder halogenierte oder alkylierte Benzylreste mit jeweils 7 bis 22 C-Atomen und X⁻ ein Anion aus der Gruppe umfassend Sulfat, Hydrogensulfat, die Halogenide und Carboxylate bedeuten, sowie deren Gemische, derart zu dem flüssigen Medium zudosiert, daß die quartäre Ammoniumverbindung in Konzentrationen von 10 ppm bis 500 ppm, insbesondere von 50 ppm bis 250 ppm, und Cystein und/oder das Cysteinderivat in Konzentrationen von 50 ppm bis 1000 ppm, insbesondere von 100 ppm bis 500 ppm, in der Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems vorhanden sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die quartäre Ammoniumverbindung aus den mit C₁₀- bis C₁₈-Alkylgruppen N-alkylierten Pyridinen, den in 2-Position C₁- bis C₁₈-Alkyl-substituierten N,N'-dialkylierten 2-Imidazolinen und den Verbindungen der Formel I, in denen R¹ und R² Methylreste, R³ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen Benzyl- oder chlorierten Benzylrest und R⁴ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen bedeuten, sowie deren Gemischen ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Cystein und/oder ein Cysteinderivat und einen aldehydischen Wirkstoff, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Klasse der gesättigten aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 6 C-Atomen, die Klasse der

gesättigten aliphatischen Dialdehyde mit 2 bis 6 C-Atomen, die Klasse der aromatischen Dialdehyde und deren Gemische, derart zu dem flüssigen Medium zudosiert, daß der aldehydische Wirkstoff in Konzentrationen von 50 ppm bis 3000 ppm, insbesondere von 300 ppm bis 1000 ppm, und Cystein und/oder das Cysteinderivat in Konzentrationen von 50 ppm bis 2000 ppm, insbesondere von 200 ppm bis 1000 ppm, in der Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems vorhanden sind.

10. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Cystein und/oder ein Cysteinderivat und einen phenolischen Wirkstoff, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenol, o-Phenylphenol, Kresol, Thymol und deren ein- oder mehrfach halogenierte Derivate sowie deren Gemische, derart zu dem flüssigen Medium zudosiert, daß der phenolische Wirkstoff in Konzentrationen von 5 ppm bis 3000 ppm, insbesondere von 10 ppm bis 2000 ppm, und Cystein und/oder das Cysteinderivat in Konzentrationen von 50 ppm bis 1000 ppm, insbesondere 100 ppm bis 500 ppm, in der Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems vorhanden sind.
11. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Cystein und/oder ein Cysteinderivat und ein Isothiazolinon derart zu dem flüssigen Medium zudosiert, daß das Isothiazolinon in Konzentrationen von 5 ppm bis 500 ppm, insbesondere von 10 ppm bis 100 ppm, und Cystein und/oder das Cysteinderivat in Konzentrationen von 25 ppm bis 1000 ppm, insbesondere von 50 ppm bis 250 ppm, in der Flüssigkeit des flüssigkeitsführenden Systems vorhanden sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel, das eine Kombination aus einem mikrobiziden Wirkstoff mit Cystein und/oder Cysteinderivaten enthält, zu der Flüssigkeit zudosiert wird.
13. Mittel zur Bekämpfung von Bioschleim in flüssigkeitsführenden Systemen technischer Anlagen, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus Cystein und/oder Cysteinderivaten mit einem mikrobiziden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend aldehydische Wirkstoffe,

quartäre Ammoniumverbindungen, phenolische Wirkstoffe, Isothiazolinone und deren Gemische, enthält.

14. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Cysteinderivat L-Cystein, N-Acetyl-L-cystein, S-Acetyl-L-cystein, N,S-Diacetyl-L-cystein oder ein Gemisch aus diesen ist.
15. Mittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 50 Gew.-% Cystein und/oder Cysteinderivat und 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% mikrobiziden Wirkstoff enthält.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cystein und/oder Cysteinderivat und 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% aldehydischen Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Klasse der gesättigten aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 6 C-Atomen, die Klasse der gesättigten aliphatischen Dialdehyde mit 2 bis 6 C-Atomen, die Klasse der aromatischen Dialdehyde und deren Gemische, enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% quartäre Ammoniumverbindung, ausgewählt aus den mit C₁₀- bis C₁₈-Alkylgruppen N-alkylierten Pyridinen, den in 2-Position C₁- bis C₁₈-Alkyl-substituierten N,N'-dialkylierten 2-Imidazolinen und den Verbindungen der Formel I, in denen R¹ und R² Methylreste, R³ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen Benzyl- oder chlorierten Benzylrest und R⁴ einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen bedeuten, und deren Gemischen, enthält.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Cystein und/oder Cysteinderivat und 0,2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Isothiazolinon enthält.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Cystein und/oder Cysteinderivat und 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% phenolischen Wirkstoff, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenol, o-Phenylphenol, Kresol, Thymol und deren ein- oder mehrfach halogenierte Derivate sowie deren Gemische, enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01869

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ A 01 N 37/44, 37/46, C 02 F 1/50		
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; font-size: small;">Minimum Documentation Searched :</div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">Classification System</div> <div style="width: 45%;">Classification Symbols</div> </div> Int.Cl. ⁵ A 01 N; C 02 F; D 21 F		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
X	ORBIT SEARCH SERVICE, FILE WPAT, AN - 78-66183A/37 (66183A), "Antifouling agent for underwater constructions etc. - comprises metal salt or amino acid (deriv.) formulated with synthetic resin...", (SHOWA DENKO KK), PN- J53091128 - A 78.08.10	1,2
Y	---	5,13
Y	GB, A, 2118925 (DEARBORN CHEMICALS LIMITED) 9 November 1983, see claim 1	5,13
Y	EP, A2, 0217339 (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 April 1987, see claim 1	5,7,13
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: x-small;"> <div style="width: 45%;"> * Special categories of cited documents: ** "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </div> <div style="width: 45%;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 15 February 1991 (15.02.91)		Date of Mailing of this International Search Report 13 March 1991 (13.03.91)
International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	EP, A1, 0393948 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC ET AL) 24 October 1990 see claim 1	5,13
A	ORBIT SEARCH SERVICE, FILE WPAT, AN -78-75325A/42, "Marine antifouling agent contg. aminoacid or its ester or salt - opt. together with resin, e.g. PVC or vinyl! chlorids-vinyl! acetate copolymer, used e.g. in paints", (SHOWA DENKO KK), J53104729-A 78-09-12	1
A	EP, A2, 0297598 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 4 January 1989, see claim 3	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/01869**

SA 41983

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/12/90
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2118925	09/11/83	AT-B- 387957	10/04/89
		CA-A- 1204981	27/05/86
		CH-A-B- 659931	13/03/87
		DE-A-C- 3313689	27/10/83
		FR-A-B- 2525205	21/10/83
		JP-A- 58189103	04/11/83
		SE-B- 463008	01/10/90
		SE-A- 8302162	20/10/83
		US-A- 4539071	03/09/85
EP-A2- 0217339	08/04/87	AU-B- 595241	29/03/90
		AU-D- 6326286	02/04/87
		JP-A- 62096401	02/05/87
EP-A1- 0393948	24/10/90	NONE	
EP-A2- 0297598	04/01/89	AU-D- 1860488	05/01/89
		DE-A- 3722044	12/01/89
		JP-A- 1034906	06/02/89

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01869

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 A 01 N 37/44, 37/46, C 02 F 1/50		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem Int.Cl.5	Klassifikationssymbole A 01 N; C 02 F; D 21 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	ORBIT SEARCH SERVICE, FILE WPAT, AN - 78-66183A/37 (66183A), "Antifouling agent for underwater constructions etc. - comprises metal salt or aminoiod (deriv.) formulated with synthetio resin...", (SHOWA DENKO KK), PN - J53091128-A 78.08.10	1,2
Y	--	5,13
Y	GB, A, 2118925 (DEARBORN CHEMICALS LIMITED) 9 November 1983, siehe Anspruch 1	5,13
Y	EP, A2, 0217339 (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 April 1987, siehe Anspruch 1	5,7, 13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Februar 1991		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13. 03. 91
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten Natalie Weinberg

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A1, 0393948 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC ET AL) 24 Oktober 1990, siehe Anspruch 1 --	5,13
A	ORBIT SEARCH SERVICE, FILE WPAT, AN - 78-75325A/42, "Marine antifouling agent contg. aminoacid or its ester or salt - opt. together with resin, e.g. PVC or vinyl! chlorids-vinyl! acetate copolymer, used e.g. in paints", (SHOWA DENKO KK), J53104729-A 78-09-12 --	1
A	EP, A2, 0297598 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 4 Januar 1989, siehe Anspruch 3 -- -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01869

SA 41983

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/12/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 2118925	09/11/83	AT-B- 387957	10/04/89
		CA-A- 1204981	27/05/86
		CH-A-B- 659931	13/03/87
		DE-A-C- 3313689	27/10/83
		FR-A-B- 2525205	21/10/83
		JP-A- 58189103	04/11/83
		SE-B- 463008	01/10/90
		SE-A- 8302162	20/10/83
		US-A- 4539071	03/09/85
EP-A2- 0217339	08/04/87	AU-B- 595241	29/03/90
		AU-D- 6326286	02/04/87
		JP-A- 62096401	02/05/87
EP-A1- 0393948	24/10/90	KEINE	
EP-A2- 0297598	04/01/89	AU-D- 1860488	05/01/89
		DE-A- 3722044	12/01/89
		JP-A- 1034906	06/02/89

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82